

компонента и продолжали обработку на диссольвере «Экрос 8100». Полученные суспензии выливали на стеклянную подложку для испарения растворителя.

Исследование межфазного взаимодействия было проведено методом изотермической микрокалориметрии с использованием термохимического цикла. Для этого экспериментально были определены теплоты растворения наполненных композиций и индивидуальных полимеров, а так же теплота смачивания порошка в этилацетате. Таким образом, были получены зависимости энтальпий смешения компонентов композиций. На основании полученных данных были рассчитаны предельные энтальпии адгезионного взаимодействия.

Так же было изучено взаимодействие фторкаучуков с растворителем. Для этого экспериментально были измерены теплоты разбавления растворов каучуков в этилацетате различных концентраций. Используя термохимический цикл Тагер-Домбек, были рассчитаны энтальпии взаимодействия и параметры бинарного взаимодействия Флори-Хаггинса полимера с растворителем.

Все это позволило оценить влияние металлической дисперсии на термодинамику межфазного взаимодействия эластичных полимеров.

*Работа выполнена при финансовой поддержке проектов фундаментальных исследований УрО РАН, гранта CRDF- УрО РАН RUE 2-7103-EK-13 и гранта РФФИ №14-03-31426.*

## **ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ НАНОКЛАСТЕРНЫХ ПОЛИОКСОМЕТАЛЛАТОВ С МЕТАНОЛОМ И БЕНЗОЛОМ**

*Еремина Е.В., Адамова Л.В., Остроушко А.А.*

Уральский федеральный университет  
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Нанокластерные полиоксометаллаты (ПОМ) – класс соединений, молекулы которых состоят из сотен атомов и имеют разнообразные структуры (тор, сфера и пр.). Их структура включает внутренние полости и поры на поверхности, заполненные водой, которая может замещаться молекулами органических соединений. Это делает возможным создание мембран, способных разделять смеси веществ, а также объясняет появление у полиоксометаллатов каталитических свойств. Для понимания механизмов этих процессов необходимы исследования взаимодействия ПОМ с низкомолекулярными жидкостями НМЖ различной природы.

Цель работы состоит в изучении сорбционных свойств нанокластерных полиоксометаллатов по отношению к метанолу и бензолу в паровой фазе, определении термодинамических и кинетических параметров взаимодействия компонентов.

В качестве объектов исследования использовали нанокластеры:

$\text{Mo}_{132}$ :

$(\text{NH}_4)_{42}[\text{Mo}_{72}^{\text{VI}}\text{Mo}_{60}^{\text{V}}\text{O}_{372}(\text{CH}_3\text{COO})_{30}(\text{H}_2\text{O})_{72}]\times 300\text{H}_2\text{O}\times 10\text{CH}_3\text{COONH}_4$  –

имеет структуру типа кеплерата (букибола).

$\text{Mo}_{72}\text{Fe}_{30}$ :

$[\text{Mo}_{72}\text{Fe}_{30}\text{O}_{252}(\text{CH}_3\text{COO})_{12}\{\text{Mo}_2\text{O}_7(\text{H}_2\text{O})\}_2\{\text{H}_2\text{Mo}_2\text{O}_8(\text{H}_2\text{O})\}(\text{H}_2\text{O})_{91}]\times 150\text{H}_2\text{O}$  –  
структура букибола.

$\text{Mo}_{138}$ :

$(\text{NH}_4)_{32}[\text{Mo}_{110}^{\text{VI}}\text{Mo}_{28}^{\text{V}}\text{O}_{416}\text{H}_6(\text{H}_2\text{O})_{58}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6]\times 250\text{H}_2\text{O}$  – имеет тороидальное строение.

Получение полиоксометаллатов осуществляли по ранее разработанным методикам [1] путем синтеза и последующей кристаллизации в водных растворах, содержащих исходное соединение молибдена (гептамолибдат аммония), регуляторы кислотности среды, электролитный фон, а также при необходимости восстановитель (гидразин сернокислый) и хлорид железа.

Удаление воды из полиоксометаллатов производили при остаточном давлении  $10^{-5}$  мм.рт.ст. при температуре 298К до постоянной массы. Количество удаленной воды составляло от 2 до 3.5%.

Изучена равновесная изотермическая сорбция паров двух сорбатов: метанола и бензола образцами при 298К. Использовали весовой вариант метода сорбции. Кварцевые спирали имели чувствительность  $\sim 0.3$  мм/мг. Рассчитаны разности химических потенциалов НМЖ  $\Delta\mu_1$ , полиоксометаллатов  $\Delta\mu_2$ , энергии Гиббса взаимодействия компонентов. Для  $\text{Mo}_{132}$  изучена кинетика сорбции и рассчитаны коэффициенты диффузии НМЖ в ПОМ.

Изотермы сорбции свидетельствуют о разном количестве и разном механизме поглощения паров сорбатов образцами. Наибольшую сорбционную способность проявляет  $\text{Mo}_{138}$ , наименьшую -  $\text{Mo}_{72}\text{Fe}_{30}$ ,  $\text{Mo}_{132}$  занимает промежуточное значение. Для  $\text{Mo}_{132}$  основное поглощение происходит при малых давлениях в отличие от  $\text{Mo}_{138}$  и  $\text{Mo}_{72}\text{Fe}_{30}$ , где интенсивное поглощение НМЖ наблюдается при больших относительных давлениях пара ( $p/p_s$ ).

Обнаружено, что для  $\text{Mo}_{132}$  в области малых значений  $p/p_s$  наблюдается двухстадийная кинетика сорбции, которая при увеличении давления приобретает характер, типичный для фикувской диффузии.

## **РАЗДЕЛИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ГИБРИДНЫХ ПЛЕНОК ЭТИЛЦЕЛЛЮЛОЗА / Si В ВОДНО-ОРГАНИЧЕСКИХ СРЕДАХ**

*Подшивалова К.А.<sup>(1)</sup>, Суворова А.И.<sup>(1)</sup>, Суворов А.Л.<sup>(2)</sup>*

<sup>(1)</sup> Уральский федеральный университет

620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

<sup>(2)</sup> Институт органического синтеза УрО РАН

620137, г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, д. 22

Создание новых экологически безопасных полимерных пленочных материалов для медицины, мембранной технологии приобретает все большее значение в практике. В последние годы в работах, выполненных в России и за рубежом, была показана возможность получения мембранных материалов из полимеров с использованием золь-гель метода; последний позволяет создавать полимерные пленки, структура которых модифицирована наличием в полимерной матрице атомов Si или других элементов, химически связанных О-Э-О группами с полимером, образующимся при взаимодействии –ОН групп полимера с продуктами гидролиза алкоксидов Si, Ti, Zr (или др. элементов) в растворах полимеров.

Задача настоящей работы состояла в изучении способности полученных ранее [1, 2] гибридных пленок этилцеллюлозы (ЭЦ) разделять компоненты органо-водных растворов, моделирующих загрязненные органическим компонентом водные среды, в зависимости от химического состава последних. Пленки содержали О-Si-O связи между цепями полимера, которые образуются при взаимодействии между –ОН группами ЭЦ и продуктами гидролиза тетраэтоксисилана в золь-гель процессе, проведенном в растворе полимера в тетрагидрофуране (ТГФ). Содержание Si в гибридных пленках по данным элементного анализа не превышало 25%. Сетчатая структура пленок подтверждена отсутствием их растворимости в ТГФ и других органических растворителях, пригодных для ЭЦ. Сродство гибридных пленок к воде в зависимости от содержания кремния оценивали по изменению контактного угла капель деионизованной воды на границе фаз пленка/ вода/ воздух. Определены максимальные степени набухания пленок с разным содержанием Si в воде и водных растворах ТГФ и диметилсульфоксида (ДМСО). Данные по кинетике набухания использовали для расчета коэффициентов диффузии органического компонента в пленки; по изменению состава растворов до и после завершения равновесного набухания в них гибридных пленок